

PCT/JP 00/09152

日 本 国 特 許 庁

22.12.00

EU

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP 00/9152

REC'D 02 MAR 2001

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 1月 6日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-000561

出 願 人
Applicant (s):

品川白煉瓦株式会社

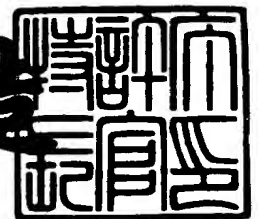
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3005360

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P-1704
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C04B 35/66
 C04B 35/035

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北 四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式会社内

【氏名】 角村 尚紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北 四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式会社内

【氏名】 難波 誠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北 四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式会社内

【氏名】 榎木 清隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北 四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式会社内

【氏名】 小松原 清行

【特許出願人】

【識別番号】 000001971

【氏名又は名称】 品川白煉瓦株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099195

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮越 典明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 030889

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815095

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水系炭素含有不定形耐火物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒素吸着法による比表面積(m^2/g)が 10～30 であるカーボンブラック原料 3～15 重量%を含有してなることを特徴とする水系炭素含有不定形耐火物。

【請求項 2】 窒素吸着法による比表面積(m^2/g)が 10～30 であるカーボンブラック原料 3～15 重量%と、当該カーボンブラック原料 1 重量%に対し β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩を 0.02～0.03 重量%の比率で含有してなることを特徴とする水系炭素含有不定形耐火物。

【請求項 3】 窒素吸着法による比表面積(m^2/g)が 10～30 であるカーボンブラック原料 3～15 重量%と、当該カーボンブラック原料 1 重量%に対し β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩を 0.02～0.03 重量%の比率で含有し、かつ残部の材料のうち、粒径 10 μm 以下の超微粉が 2～15 重量%であることを特徴とする水系炭素含有不定形耐火物。

【請求項 4】 乾燥後見掛け気孔率が 13.0%以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の水系炭素含有不定形耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶銑、溶鋼等の各種溶融金属容器の内張り施工や補修に使用される高耐スポーリング性の水系炭素含有不定形耐火物に関し、特にキャストブル耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】

溶融金属容器に使用される不定形耐火物には、構造的および熱的耐スポーリング性に優れることが要求されている。そのため、熱膨脹率が極めて低い炭素原料を含有した不定形耐火物が広く利用されている。

【0003】

不定形耐火物に添加される炭素原料としては、土状黒鉛、人造黒鉛、鱗状黒鉛、コークス、ピッチ、カーボンプラック等が知られている。

しかしながら、比較的耐酸化性に優れる土状黒鉛、人造黒鉛、鱗状黒鉛、コークス等は、一般に疎水性を示し、水への分散性が乏しいため、水系不定形耐火物に多量に添加することが困難となっている。

【0004】

そこで、黒鉛原料の表面を処理し、親水性化させる方法などが提案されたが(特開平4-12064号公報、特開平5-194044号公報参照)、いずれも親水性化は十分とは言えず、緻密な耐火組織が得られないために、大きな耐用性の向上に至っていない。

【0005】

また、低揮発分性の超微粉原料であるカーボンプラックについても、不定形耐火物への分散性改善の方法がいくつか提案されている(特開昭58-125669号公報、特開平7-17773号公報参照)。

このうち、特開平7-17773号公報には、粒子径が大きく、ストラクチャーの未発達なカーボンプラックを使用することにより、材料の流動性が損なわれないことが開示されている。しかし、このカーボンプラックを使用しても、水系不定形耐火物へ3重量%以上添加することは、流動性の低下を招くため困難である。また、カーボンプラックの添加量が耐火物に対して3重量%未満では、炭素原料の添加量としては十分とは言えず、耐火物の耐スポーリング性について格段の向上は望めない。さらに、ストラクチャーの未発達なカーボンプラックは、分散性が低いことが一般的に知られている。

【0006】

また、特開平8-259340号公報および特開平8-319170号公報には、カーボンプラックを大量に添加した不定形耐火物が開示されているが、通常のカーボンプラックを大量に添加することは実質上不可能である。

【0007】

一方、炭素原料の中でも比較的親水性のあるピッチ原料は、揮発分を多く含む

ため、多量に添加した場合、緻密で強固な耐火物組織が得られず、その添加量は一般的に少量である。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術における問題点、欠点を解消する、耐スポーリング性に優れた水系炭素含有不定形耐火物を提供することを目的とする。

詳しくは、従来のこの種耐火物に比して炭素原料を多量に添加することができ、緻密で強固な耐火組織を有し、耐用性、耐スポーリング性に優れた水系炭素含有不定形耐火物を提供することを目的とする。また、流し込み施工用や湿式吹付け施工用キャストブル耐火物としても使用可能な水系炭素含有耐火物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、水系不定形耐火物と、それに添加されるカーボンプラックの物理化学特性について鋭意研究の結果、特定の比表面積をもつカーボンプラックを添加した水系炭素含有不定形耐火物は、その他のカーボンプラックを添加した不定形耐火物と比較して格段に流動性が優れ、そのため、カーボンプラックの多量添加が可能になり、不定形耐火物の耐スポーリング性を格段に向上させることが出来る（前記目的とする水系炭素含有不定形耐火物を提供できる）との知見を得て、本発明を完成した。

【 0 0 1 0 】

詳しくは、次の(A)～(D)の事実を見出し、本発明に至ったものである。

(A)比表面積の小さなカーボンプラックは、粒子の表面の微細孔や凹凸が少なく、粒子間の空隙も少ないため、不定形耐火物に添加した場合、低水分で流動性が得られ、かつカーボンプラック自体の分散性も高くなること。

(B)上記特定の比表面積をもつカーボンプラックと、 β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩を、特定の比率で組み合わせて添加することにより、不定形耐火物の流動性が更に向上すること。

(C)上記特定の比表面積をもつカーボンプラック原料と上記 β -ナフタリンスル

ホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩を特定の比率で組み合わせて添加し、かつ、残部の材料のうち、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の超微粉が15重量%以下とすれば、低水分で高流動性が得られること。

(D)上記特定の比表面積をもつカーボンブラックを添加した、乾燥後見掛け気孔率が13.0%以下の炭素含有キャストブル耐火物は、耐酸化性に優れるため、耐スポーリング性が高くなること。

【0011】

即ち、請求項1に係る発明(以下“第1発明”という)は、前記目的を達成するため、窒素吸着法による比表面積(m^2/g)が10~30であるカーボンブラック原料3~15重量%を含有してなることを特徴(発明を特定する事項)とする。

このような特定のカーボンブラック原料を用いることにより、低水分で流動性が得られ、かつカーボンブラック自体の分散性も高くなる作用が生じる。

【0012】

請求項2に係る発明(以下“第2発明”という)は、窒素吸着法による比表面積(m^2/g)が10~30であるカーボンブラック原料3~15重量%と、当該カーボンブラック原料1重量%に対し β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩を0.02~0.03重量%の比率で含有してなることを特徴(発明を特定する事項)とする。このように、特定の比表面積をもつカーボンブラックと β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩とを、特定の比率で併用することにより、不定形耐火物の流動性が更に向上する作用が生じる。

【0013】

請求項3に係る発明(以下“第3発明”という)は、窒素吸着法による比表面積(m^2/g)が10~30であるカーボンブラック原料3~15重量%と、当該カーボンブラック原料1重量%に対し β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩を0.02~0.03重量%の比率で含有し、かつ、残部の材料のうち、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の超微粉が2~15重量%であることを特徴(発明を特定する事項)とする。このように、特定の比表面積をもつカーボンブラック原料と β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩とを特定の

比率で併用し、かつ、残部の材料のうち、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の超微分が15重量%以下とすることにより、低水分で高流動性が得られるという作用が生じる。

【0014】

請求項4に係る発明(以下“第4発明”という)は、上記第1発明～第3発明に係る水系炭素含有不定形耐火物の乾燥後見掛け気孔率が13.0%以下であることを特徴(発明を特定する事項)とする。このように、特定の比表面積をもつカーボンプラックを添加した、乾燥後見掛け気孔率が13.0%以下の炭素含有キャストブル耐火物は、耐酸化性に優れるため、耐スポーリング性が高いキャストブル耐火物を提供することができる。

【0015】

そして、本発明(第1発明～第4発明)に係る水系炭素含有不定形耐火物は、水による混練が可能な水系の不定形耐火物であって、レジン等が配合される、いわゆる非水系の不定形耐火物ではない。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、それに先立って、本発明(第1発明～第4発明)の水系炭素含有不定形耐火物に使用するカーボンプラックについて、説明する。

【0017】

カーボンプラックの比表面積は、カーボンプラックの物理化学特性を示す数値の1つであり、粒子径、粒子の表面状態および粒度分布に依存する。

この比表面積は、窒素吸着法(BET法)によって測定される“全比表面積”と、電子顕微鏡法やCTAB法等によって測定される“非多孔比表面積(粒子表面の微細孔や粒子間の空隙を除いた比表面積)”に分けることができる。

【0018】

カーボンプラックの微細孔容積は、30%以上となるものがあり、微細孔の比表面積は無視できない。また、カーボンプラックの最小構成単位であるアグリゲートのくびれや空隙も包括される。このため、本発明では、カーボンプラックの比表面積は、窒素吸着法(BET法)によって測定される“全比表面積”としてい

る。現在、市販されているカーボンブラックでは、窒素吸着法による比表面積が $10 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度が一般的である。

【 0 0 1 9 】

本発明(第1発明～第4発明)の水系炭素含有不定形耐火物は、窒素吸着法による比表面積が $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを使用することを特徴とする。窒素吸着法による比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、カーボンブラックを添加した材料の流動性が著しく低下し、カーボンブラックの添加量が少量に限定されるので好ましくない。

また、このカーボンブラックの添加量は、 $3 \sim 15$ 重量%であり、好ましくは $4 \sim 10$ 重量%である。カーボンブラックの添加量が3重量%未満であれば、炭素原料添加による耐熱スポーリング性の向上効果が十分でなく、一方、 15 重量%を超えると、不定形耐火物の充填性が低下し、組織がルーズになるため、好ましくない。

【 0 0 2 0 】

本発明の第1発明～第4発明において、カーボンブラック原料としては、その窒素吸着法による比表面積が $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にあれば、その平均粒子径や粒度分布について特に制限するものではなく、任意に選択使用することができる。また、窒素吸着法による比表面積が上記範囲内にあれば、いずれの原料も使用することができ、例えば、チャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラックなどを挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の第2発明～4発明の水系炭素含有不定形耐火物に使用する β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩は、主として減水剤としての作用効果を発揮させるためであり、その添加量は、カーボンブラック1重量%に対し $0.02 \sim 0.03$ 重量%の割合で添加される。 0.02 重量%未満では減水効果が薄く、一方、 0.03 重量%を超えると、不定形耐火物の充填性が低下するため好ましくない。

β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩と同様に減水剤として知られている“ β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン低縮合物のナトリウ

ム塩やβ-ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物のアンモニウム塩”などは、減水効果が薄いため好ましくない。

【0022】

本発明の第3発明、第4発明に係る水系炭素含有不定形耐火物は、カーボンブラック原料を除いた残部の材料のうち、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の超微粉が2～15重量% (好ましくは5～10重量%)であることを特徴とする。この超微粉が2重量%未満では、材料の流動性が十分得られず、また、15重量%を超えると、水との混練後の材料の粘性が高くなり、流動性が悪くなるため、好ましくない。

超微粉としては、例えば、アルミナ、シリカ、マグネシア、スピネル、ジルコニアなどの公知の耐火物原料の超微粉を使用することができる。

【0023】

本発明の第4発明に係る水系炭素含有不定形耐火物は、乾燥後見掛け気孔率が13%以下のキャストブル耐火物であることを特徴とする。

乾燥後見掛け気孔率が13%を超えると、耐酸化性が低下するために好ましくない。

【0024】

本発明(第1発明～第4発明)に係る水系炭素含有不定形耐火物は、製鋼用窯炉である高炉樋、溶銑鍋、混銑車、転炉、取鍋、RH、TD等や各種工業用窯炉に使用可能であり、そして、この不定形耐火物を構成する耐火骨材としては、用途に応じて、電融アルミナ、焼結アルミナ、仮焼アルミナ、ボーキサイド、バン土、ケツ岩、カイヤナイト、ムライト、ロー石、珪石、電融スピネル、焼結スピネル、電融マグネシア、焼結マグネシア、ジルコン、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素鉄、珪素、フェロシリコン、アルミニウム、炭化硼素、粘土、ペントナイト、含水無定形シリカ、無水無定形シリカ等よりなる群より選択し、1種または2種以上を併用することができる。

【0025】

また、本発明(第1発明～第4発明)に係る水系炭素含有不定形耐火物は、窒素吸着法による比表面積が $10\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック原料以外の炭素原料、例えば黒鉛、ピッチ等を併用添加することができるが、その添加量は、本

発明の効果を阻害しない範囲である。

【 0 0 2 6 】

さらに、本発明(第1発明～第4発明)に係る水系炭素含有不定形耐火物には、結合剤として、アルミナセメント、粘土等の常温硬化性結合剤や珪酸ソーダ等の熱硬化性結合剤を使用することができ、また、必要に応じ、通常の流し込み材に使用されている分散剤を配合することもできる。

分散剤としては、例えば、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属フミン酸塩、ポリカルボン酸ナトリウム等、および、これらと同様の効果が得られる物質から、1種または2種以上を選択して使用できる。

【 0 0 2 7 】

【実施例】

次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明に係る水系炭素含有不定形耐火物について具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例1～5により限定されるものではない。

【 0 0 2 8 】

(実施例1～5，比較例1～5)

表1に示す配合割合で配合し、同じく表1に示す水を添加して混練し、実施例1～5および比較例1～5の不定形耐火物を調製した。

得られた各不定形耐火物について、「乾燥後見掛け気孔率」「酸化指数」「耐スポーリング性」を測定し、その結果を表1に示した。

【 0 0 2 9 】

表1に示す「乾燥後見掛け気孔率」「酸化指数」「耐スポーリング性」は、次の測定法により測定した。

・「乾燥後見掛け気孔率」の測定法：

流し込み成形したサンプル(40mm×40mm×160mm形状)を105℃で24時間乾燥した。その後、見掛け気孔率(%)を測定した。

・「酸化指数」の測定法：

流し込み成形したサンプル(100mm×100mm×100mm形状)を105℃で24時間乾燥した後、酸化雰囲気中で1000℃で5時間加熱した。加熱後、サンプルを切断

し、酸化層の厚みを測定した。そして、比較例1の酸化層の厚みを“100”として指数表示した。（この数値が小さいもの程、耐酸化性に優れているものである。）

・「耐スポーリング性」の測定法：

並型形状(230mm×114mm×65mm)に流し込み成形したサンプルを使用し、105℃で24時間乾燥した後、“電気炉にて加熱1500℃、30分間—自然冷却30分間”を1サイクルとして繰り返し、亀裂が発生するまでの上記“加熱—冷却”のサイクル数を測定した。（この数値が大きい程、耐スポーリング性に優れているものである。）

【0030】

【表1】

表 1	実 施 例	比 較 例									
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
電磁7A+ 電磁7A+ 1mm 1mm~10μm	50 28.84	50 28.8	50 30.76	50 31.7	50 28	50 33.8	50 33.8	50 17.9	50 32.9	50 31.9	50 13.9
7A+超微粉 -10μm	14 1	12 1	9 1	5 1	3 1	11 1	11 1	11 1	7 1	7 1	7 1
α-γ/γA (酸素吸着法による比表面積 2m ² /g) α-γ/γB (酸素吸着法による比表面積 45m ² /g) α-γ/γC (酸素吸着法による比表面積 125m ² /g)	3	5	7	10	15	2	18	7	7	7	18
β-γ/γD (酸素吸着法による比表面積 10m ² /g) β-γ/γE (酸素吸着法による比表面積 125m ² /g)	0.08	0.1	0.14	0.2	0.45					1.0	3.0
MTA/γA (結合率) γA/γA (分率)	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1	2 0.1
添加水分量 (外掛けwt%)	4.8	4.8	5.2	5.6	6.0	6.4	7.5	7.8	7.3	6.8	
乾燥後更掛け気孔率 (%)	11.5	11.8	12.4	12.8	13.0	14.0	15.9	14.7	15.3	15.2	
酸化指数 (-)	23	37	42	51	65	100	98	125	118	115	
耐スポーリング性	23	27	30	25	21	14	12	7	9	13	

【0031】

表 1 から明らかなように、本発明で特定する“カーボンプラック A (窒素吸着法による比表面積： $24 \text{ m}^2/\text{g}$)”を使用し、同じく本発明で特定する含有量(3～15 重量%)の範囲内とした実施例 1～5 の不定形耐火物は、乾燥後見掛け気孔率が“13.0%以下”であって、耐酸化性および耐スポーリング性に優れていることがわかった。

このことから、本発明で特定するカーボンプラックを使用することで、カーボンプラックを添加しても流動性が損なわれないため、カーボンプラックを多量添加することが可能となり、その結果、耐スポーリング性が大幅に向上することが判明した。

【0032】

これに対して、本発明で特定する“カーボンプラック A”を使用するが、その含有量を本発明で特定する範囲外とした比較例 1 (含有量：2 重量%)および比較例 2, 比較例 5 (含有量：18 重量%)の不定形耐火物は、乾燥後見掛け気孔率が“14%以上”であって、耐酸化性、耐スポーリング性とも劣るものであった。

また、本発明で特定する範囲外の“カーボンプラック B (窒素吸着法による比表面積： $45 \text{ m}^2/\text{g}$)”を使用した比較例 3, “カーボンプラック C (窒素吸着法による比表面積： $125 \text{ m}^2/\text{g}$)”を使用した比較例 4 では、乾燥後見掛け気孔率が“14.7%, 15.3%”であって、耐酸化性、耐スポーリング性とも劣るものであった。

【0033】

【発明の効果】

以上詳記したとおり、本発明に係る水系炭素含有不定形耐火物は、従来からの耐火物と比較して炭素原料を多量に添加することが可能となり、そのため、各種窯炉の内張りに適用することにより、炭素原料の優位点が最大限に発揮され、非常に耐スポーリング性に優れた水系炭素含有不定形耐火物を提供することができる。また、炭素原料は、熔融スラグ等に対して抜群の耐食性を有するため、本発明に係る水系炭素含有不定形耐火物は、溶損に対しても強い抵抗力を有する水系炭素含有不定形耐火物を提供することができる。

さらに、本発明に係る水系炭素含有不定形耐火物は、流し込み施工用のみなら

ず、圧送ポンプを使用した湿式吹付け施工用にも適用可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 緻密で強固な耐火組織を有し、耐用性、耐スポーリング性に優れた水系炭素含有不定形耐火物を提供すること。

【解決手段】 窒素吸着法による比表面積(m^2/g)が10～30であるカーボンプラック原料3～15重量%を含有してなる水系炭素含有不定形耐火物。または、該耐火物として、更に、当該カーボンプラック原料1重量%に対し β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物のナトリウム塩を0.02～0.03重量%の比率で含有し、かつ残部の材料のうち、粒径10 μm 以下の超微粉が2～15重量%であり、乾燥後見掛け気孔率が13.0%以下である水系炭素含有不定形耐火物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-000561
受付番号	50000002886
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 1月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 1月 6日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001971]

1. 変更年月日	1999年12月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区九段北四丁目1番7号
氏 名	品川白煉瓦株式会社

